

Original document

MARTENSITIC STEEL FOR LINE PIPE EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE AND WELDABILITY

Patent number: JP9316611

Publication date: 1997-12-09

Inventor: KIMURA MITSUO; MIYATA YUKIO; TOYOOKA TAKAAKI; MURASE FUMIO; KOSEKI TOMOYA

Applicant: KAWASAKI STEEL CO

Classification:



- international: C22C38/44; C22C38/44; (IPC1-7): C22C38/00; C22C38/58

- european:

Application number: JP19960286848 19961029

Priority number(s): JP19960286848 19961029; JP19960071819 19960327

Also published as:

 EP0798394 (A)
 US5985209 (A)

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error he](#)

Abstract of JP9316611

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a martensitic steel for a line pipe showing sufficient corrosion resistance not only in an environment of carbon dioxide but also in an environment jointly contg. hydrogen sulfide, furthermore excellent in weldability and toughness in the weld zone and moreover excellent in high temp. tensile strength. SOLUTION: This martensitic steel has a compsn. contg., by weight, $\leq 0.02\%$ C, $\leq 0.5\%$ Si, 0.2 to 3.0% Mn, 10 to 14% Cr, 0.2 to 7.0% Ni, 0.2 to 5.0% Mo, $\leq 0.1\%$ Al and $\leq 0.07\%$ N in ranges satisfying $(Cr\%)+(Mo\%)+0.1(Ni\%)-3(C\%) \geq 12.2$, $(Cr\%)+3.5(Mo\%)+10(N\%)+0.2(Ni\%)-20(C\%) \geq 14.5$ and $150(C\%)+100(N\%)-Ni-Mn \leq 4$, and the balance substantially Fe.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

| | | | | |
|--------------------------|-------|--------|------------------------|---------|
| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 2 2 C 38/00 38/58 | 3 0 2 | | C 2 2 C 38/00 38/58 | 3 0 2 Z |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

| | | | |
|-------------|------------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平8-286848 | (71)出願人 | 000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号 |
| (22)出願日 | 平成8年(1996)10月29日 | (72)発明者 | 木村 光男 愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製鉄株式会社知多製造所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平8-71819 | (72)発明者 | 宮田 由紀夫 愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製鉄株式会社知多製造所内 |
| (32)優先日 | 平8(1996)3月27日 | (74)代理人 | 弁理士 杉村 暁秀 (外3名) |
| (33)優先権主張国 | 日本(J P) | | |
| | | 最終頁に続く | |

(54)【発明の名称】 耐食性および溶接性に優れたラインパイプ用マルテンサイト鋼

(57)【要約】

【課題】 炭酸ガス環境は勿論、硫化水素を併せて含む環境でも十分な耐食性を示し、また溶接性および溶接部の靱性に優れ、さらには高温引張りにも優れたラインパイプ用のマルテンサイト鋼を提供する。

【解決手段】 C : 0.02wt%以下、 Si : 0.5 wt%以下、 Mn : 0.2 ~3.0 wt%、 Cr : 10~14wt%、 Ni : 0.2 ~7.0 wt%、 Mo : 0.2 ~5.0 wt%、 Al : 0.1 wt%以下、 N : 0.07wt%以下を、

$(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) - 3(C\%) \geq 12.2$
 $(Cr\%) + 3.5(Mo\%) + 10(N\%) + 0.2(Ni\%) - 20(C\%) \geq 14.5$

$150(C\%) + 100(N\%) - Ni - Mn \leq 4$

を満足する範囲において含有し、残部は実質的にFeの組成に調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

C : 0.02wt%以下、 Si : 0.5 wt%以下、
 Mn : 0.2 ~ 3.0 wt%、 Cr : 10~14wt%、
 Ni : 0.2 ~ 7.0 wt%、 Mo : 0.2 ~ 5.0 wt%、
 Al : 0.1 wt%以下、 N : 0.07wt%以下を、
 $(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) - 3(C\%) \geq 12.2$
 $(Cr\%) + 3.5(Mo\%) + 10(N\%) + 0.2(Ni\%) - 20(C\%) \geq 14.5$
 $150(C\%) + 100(N\%) - Ni - Mn \leq 4$

を満足する範囲において含有し、残部は実質的にFeの組成になる耐食性および溶接性に優れたラインパイプ用マルテンサイト鋼。

【請求項2】

C : 0.02wt%以下、 Si : 0.5 wt%以下、
 Mn : 0.2 ~ 3.0 wt%、 Cr : 10~14wt%、
 Ni : 0.2 ~ 7.0 wt%、 Mo : 0.2 ~ 5.0 wt%、
 Al : 0.1 wt%以下、 N : 0.07wt%以下
 ならびに
 Cu : 2.0 wt%以下、 Ti : 0.15wt%以下、
 Zr : 0.15wt%以下、 Ta : 0.15wt%以下、
 Ca : 0.006 wt%以下
 のうちから選んだ1種または2種以上を、
 $(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) + 3(Cu\%) - 3(C\%) \geq 12.2$
 $(Cr\%) + 3.5(Mo\%) + 10(N\%) + 0.2(Ni\%) - 20(C\%) \geq 14.5$
 $150(C\%) + 100(N\%) - Ni - Mn \leq 4$

を満足する範囲において含有し、残部は実質的にFeの組成になる耐食性および溶接性に優れたラインパイプ用マルテンサイト鋼。

【請求項3】

C : 0.02wt%以下、 Si : 0.5 wt%以下、
 Mn : 0.2 ~ 3.0 wt%、 Cr : 10~14wt%、
 Ni : 0.2 ~ 7.0 wt%、 Mo : 0.2 ~ 5.0 wt%、
 Al : 0.1 wt%以下、 N : 0.07wt%以下を、
 $(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) - 3(C\%) \geq 12.2$
 $(Cr\%) + 3.5(Mo\%) + 10(N\%) + 0.2(Ni\%) - 20(C\%) \geq 14.5$
 $150(C\%) + 100(N\%) - Ni - Mn \leq 4$

を満足する範囲において含有し、かつNbおよびVの少なくともいずれか1種を(0.8 Nb+V) : 0.02~0.20wt%の範囲で含有し、残部は実質的にFeの組成になる耐食性および溶接性に優れたラインパイプ用マルテンサイト鋼。

【請求項4】

C : 0.02wt%以下、 Si : 0.5 wt%以下、
 Mn : 0.2 ~ 3.0 wt%、 Cr : 10~14wt%、
 Ni : 0.2 ~ 7.0 wt%、 Mo : 0.2 ~ 5.0 wt%、
 Al : 0.1 wt%以下、 N : 0.07wt%以下
 ならびに

Cu : 2.0 wt%以下、 Ti : 0.15wt%以下、
 Zr : 0.15wt%以下、 Ta : 0.15wt%以下、
 Ca : 0.006 wt%以下

のうちから選んだ1種または2種以上を、
 $(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) + 3(Cu\%) - 3(C\%) \geq 12.2$
 $(Cr\%) + 3.5(Mo\%) + 10(N\%) + 0.2(Ni\%) - 20(C\%) \geq 14.5$
 $150(C\%) + 100(N\%) - Ni - Mn \leq 4$

を満足する範囲において含有し、かつNbおよびVの少なくともいずれか1種を(0.8 Nb+V) : 0.02~0.20wt%の範囲で含有し、残部は実質的にFeの組成になる耐食性および溶接性に優れたラインパイプ用マルテンサイト鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、主に石油・天然ガスの輸送用鋼管としての用途に供して好適なラインパイプ用マルテンサイト鋼に関し、特にその耐食性および溶接性の向上を図ったものである。

【0002】

【従来の技術】近年、石油・天然ガスを生産する井戸は、穏やかな環境のものは掘り尽くされ、腐食環境の厳しい井戸や、寒冷地、深井戸、海底油田など、厳しい環境の井戸に手を付けざるを得ない状況になりつつある。そのため、油井管やラインパイプとして使用される鋼材には、従来以上の高い性能が求められている。

【0003】例えば最近、炭酸ガスを多量に含む井戸が増加しているが、かような環境では炭素鋼は著しく腐食されるので、防食手段としてインヒビターの添加が行われてきた。しかしながら、インヒビターの使用は、コスト高となるだけでなく、高温では十分な効果が得られないことがあるため、最近ではインヒビターを用いず、耐食性材料を使用する傾向にある。

【0004】耐食性材料のうち、油井管としてはCrを13wt%含有するマルテンサイト系ステンレス鋼が広く知られている。この鋼は、製造コストが安価なだけでなく、耐炭酸ガス腐食性に優れているという利点はあるが、一方で硫化物応力腐食割れ感受性が高いため、硫化水素を含む環境下での使用には適さない。そこで、最近では、少量の硫化水素を含む環境に適合させるために、13%Cr鋼にMo、Ni等を添加した耐硫化物応力腐食割れ性(耐SSC性)に優れた油井管が開発されている(例えば特開昭60-174859号公報)。

【0005】一方、ラインパイプ用材料としては、API規格に、C量を低減した12%Crマルテンサイト系ステンレス鋼が規定されているが、円周溶接の際に予熱および後熱が必要なためコストの上昇を招くだけでなく、溶接部の靱性に劣ることから、一般にはほとんど採用されていない。また、上記したNi、Mo等を含む13%Cr鋼は、溶接性に全く考慮が払われていないため、そのままライン

パイプとして使用した場合、予熱、後熱なしで溶接すると、溶接割れを起こす危険性が高い。

【0006】このため、従来、ラインパイプ用材料としては、溶接性に優れ、かつ耐食性にも優れる二相ステンレス鋼が用いられてきた。しかしながら、二相ステンレス鋼は、井戸によっては過剰性能であったり、高コストになるという問題があった。

【0007】また、ラインパイプ中を高温のガス、石油が流れる場合には、強度の低下が生じるため、その対策として、従来は、パイプの常温強度を上げたり、板厚を厚くするといった対策が講じられてきたが、前者は溶接性を低下させる危険性があり、一方後者はコストアップを招くという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の技術は、安定した防食作用や良好な溶接熱影響部の靱性等が得難いだけでなく、高温強度が十分とはいえず、またいずれも高コストという共通した課題を抱えていた。この発明は、上記の問題を有利に解決するもので、炭酸ガス環境でも十分な耐全面腐食性および耐孔性を示し、また少量の硫化水素を含む環境においても優れた耐硫化物応力腐食割れ性を示し、しかも溶接性および溶接部の靱性のみならず高温での引張り特性にも優れ、さらにはコストも安いラインパイプ用のマルテンサイト鋼を提案することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】さて、発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、いわゆる13%Cr鋼において、CおよびN量を所定レベルまで低減すると共に、Ni、Mo、さらには炭化物形成元素であるTi、ZrおよびTa等を適量添加し、またさらにはNbやVを適量添加することが、所期した目的の達成に関し、極めて有効であることの知見を得た。この発明は、上記の知見に立脚するものである。

【0010】すなわち、この発明の要旨構成は次のとおりである。

1. C : 0.02wt%以下、 Si : 0.5 wt%以下、 Mn : 0.2 ~ 3.0 wt%、 Cr : 10~14wt%、 Ni : 0.2 ~ 7.0 wt%、 Mo : 0.2 ~ 5.0 wt%、 Al : 0.1 wt%以下、 N : 0.07wt%以下を、
 $(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) - 3(C\%) \geq 12.2$
 $(Cr\%) + 3.5(Mo\%) + 10(N\%) + 0.2(Ni\%) - 20(C\%) \geq 14.5$

$150(C\%) + 100(N\%) - Ni - Mn \leq 4$

を満足する範囲において含有し、残部は実質的にFeの組成になる耐食性および溶接性に優れたラインパイプ用マルテンサイト鋼（第1発明）。

【0011】2. C : 0.02wt%以下、 Si : 0.5 wt%以下、 Mn : 0.2 ~ 3.0 wt%、 Cr : 10~14wt%、 Ni : 0.2 ~ 7.0 wt%、 Mo : 0.2 ~ 5.0 wt%、 Al : 0.

1 wt%以下、 N : 0.07wt%以下ならびにCu : 2.0 wt%以下、 Ti : 0.15wt%以下、 Zr : 0.15wt%以下、 Ta : 0.15wt%以下、 Ca : 0.006 wt%以下のうちから選んだ1種または2種以上を、

$(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) + 3(Cu\%) - 3(C\%) \geq 12.2$

$(Cr\%) + 3.5(Mo\%) + 10(N\%) + 0.2(Ni\%) - 20(C\%) \geq 14.5$

$150(C\%) + 100(N\%) - Ni - Mn \leq 4$

を満足する範囲において含有し、残部は実質的にFeの組成になる耐食性および溶接性に優れたラインパイプ用マルテンサイト鋼（第2発明）。

【0012】3. C : 0.02wt%以下、 Si : 0.5 wt%以下、 Mn : 0.2 ~ 3.0 wt%、 Cr : 10~14wt%、 Ni : 0.2 ~ 7.0 wt%、 Mo : 0.2 ~ 5.0 wt%、 Al : 0.1 wt%以下、 N : 0.07wt%以下を、

$(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) - 3(C\%) \geq 12.2$

$(Cr\%) + 3.5(Mo\%) + 10(N\%) + 0.2(Ni\%) - 20(C\%) \geq 14.5$

$150(C\%) + 100(N\%) - Ni - Mn \leq 4$

を満足する範囲において含有し、かつNbおよびVの少なくともいずれか1種を $(0.8 Nb + V) : 0.02 \sim 0.20wt\%$ の範囲で含有し、残部は実質的にFeの組成になる耐食性および溶接性に優れたラインパイプ用マルテンサイト鋼（第3発明）。

【0013】4. C : 0.02wt%以下、 Si : 0.5 wt%以下、 Mn : 0.2 ~ 3.0 wt%、 Cr : 10~14wt%、 Ni : 0.2 ~ 7.0 wt%、 Mo : 0.2 ~ 5.0 wt%、 Al : 0.1 wt%以下、 N : 0.07wt%以下ならびにCu : 2.0 wt%以下、 Ti : 0.15wt%以下、 Zr : 0.15wt%以下、 Ta : 0.15wt%以下、 Ca : 0.006 wt%以下のうちから選んだ1種または2種以上を、

$(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) + 3(Cu\%) - 3(C\%) \geq 12.2$

$(Cr\%) + 3.5(Mo\%) + 10(N\%) + 0.2(Ni\%) - 20(C\%) \geq 14.5$

$150(C\%) + 100(N\%) - Ni - Mn \leq 4$

を満足する範囲において含有し、かつNbおよびVの少なくともいずれか1種を $(0.8 Nb + V) : 0.02 \sim 0.20wt\%$ の範囲で含有し、残部は実質的にFeの組成になる耐食性および溶接性に優れたラインパイプ用マルテンサイト鋼（第4発明）。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、この発明において鋼の成分組成を上記の範囲に限定した理由について説明する。
 C : 0.02wt%以下
 Cは、溶接割れの回避、溶接熱影響部の靱性向上、溶接熱影響部の硬さ低減、さらには炭酸ガスに対する耐食性、耐孔食性確保いずれの面でも、極力低減することが望ましく、特に予熱なしでの溶接を可能とするためには0.02wt%以下とする必要があることから、C量は0.02wt%以下に限定した。

【0015】Si: 0.5 wt%以下

Siは、脱酸剤として添加されるが、フェライト生成元素であるので、多量に含まれるとフェライトが生成し易くなり、母材および溶接部の靱性を劣化させる。また、継目無鋼管においてはフェライトが存在すると、製造に支障をきたすおそれある。そこでSi量は、かようなおそれのない0.5wt%以下に限定した。

【0016】Mn: 0.2 ~ 3.0 wt%

Mnは、脱酸および強度確保に必要な元素である。また、オーステナイト生成元素であるため、フェライト生成を抑制し、母材および溶接部の靱性を向上させる上でも有用な元素である。しかしながら、含有量が0.2wt%に満たないとその添加効果に乏しく、一方3.0wt%を超えて添加してもその効果は飽和に達するので、Mn量は0.2~3.0 wt%の範囲に限定した。

【0017】Cr: 10~14wt%

Crは、マルテンサイト組成を確保し、かつ炭酸ガスに対する耐食性および耐孔食性を付与するために必要な基本元素であり、これらの効果を得るためには10wt%以上の添加が必要である。しかしながら、14wt%を超えて含有されるとフェライトが生成し易くなるため、マルテンサイト組成を安定して得るには多量のオーステナイト生成元素の添加が必要となり、コスト高となるので、Cr量は10~14wt%の範囲に限定した。

【0018】Ni: 0.2 ~ 7.0 wt%以下

Niは、オーステナイト生成元素としてC、Nの低減による影響を補うと共に、炭酸ガス環境下における耐食性、ならびに靱性を向上させる効果があり、そのためには0.2wt%以上の添加が必要である。また、Mo添加鋼の場合、熱間加工性を確保するために添加する必要がある。しかしながら、7.0 wt%を超えて添加するとAc₁点が下がりすぎ、要求される特性を得るには長時間の焼戻しが必要となる他、コストも高くなる。従って、Ni量は0.2~7.0 wt%の範囲に限定した。

【0019】Mo: 0.2 ~ 5.0 wt%以下

Moは、耐SSC性の向上に有用な元素であるが、その効果を得るためには0.2wt%以上の添加が必要である。一方、5.0 wt%を超えて含有するとフェライトが生成し易くなるだけでなく、耐SSC性向上に対してもあまり効果がなくなるので、0.2 ~ 5.0 wt%の範囲に限定した。

【0020】Al: 0.1 wt%以下

Alは、Siと同様、脱酸の目的で添加されるが、0.1wt%を超える添加は靱性の低下を引き起こすので、含有量は0.1wt%以下に制限した。

【0021】N: 0.07wt%以下

Nは、Cと同様、溶接割れの回避、溶接熱影響部の靱性向上および溶接熱影響部の硬さ低減のためにはできるだけ低いほうが望ましく、0.07wt%を超えるとこれらの効果が十分に得られないので、N量は0.07wt%以下に限定した。なお、好ましくは範囲は0.05wt%以下である。

【0022】以上、必須成分について説明したが、この発明ではさらに以下に述べる元素についても、必要に応じて適宜添加することができる。

Cu: 2.0 wt%以下

Cuは、Ni、Mnと共にオーステナイト生成元素としてC、Nの低減による影響を補うだけでなく、溶接熱影響部の靱性向上および耐全面腐食性の向上にも有効に寄与する。また、炭酸ガスおよび塩化物を含有する環境での耐孔食性の向上にも効果がある。しかしながら、2.0 wt%を超えて含有すると一部が固溶せず析出するようになり、溶接熱影響部の靱性に悪影響が出てくるので、Cuは2.0wt%以下好ましくは0.2~0.7 wt%の範囲で含有させるものとした。

【0023】Ti: 0.15wt%以下、Zr: 0.15wt%以下、Ta: 0.15wt%以下

Ti、ZrおよびTaはそれぞれ、母材および溶接部の靱性向上に有効に寄与する。また、Cr炭化物をTi、Zr、Taの炭化物に置換することによって、耐孔食性に対する有効Cr量の低下を防止し、耐孔食性を向上させる働きもある。しかしながらいずれも、0.15wt%を超えて添加すると溶接割れ感受性が高くなるだけでなく、逆に靱性を劣化させることから、それぞれ0.15wt%以下の範囲で添加するものとした。

【0024】Ca: 0.006 wt%以下

Caは、CaSの形成により、溶解し易いMnSを低減することによって、耐食性を向上させる有用元素である。しかしながら、0.006wt%を超えて添加されるとクラスター状介在物の生成が増大し、かえって靱性の劣化を招くので、Caは0.006wt%以下の範囲に限定した。

【0025】(0.8 Nb+V): 0.02~0.20wt%

NbおよびVはいずれも、高温における引張り特性の改善に有用な元素である。しかしながら、含有量が(0.8 Nb+V)で0.02wt%に満たないと80~150 °Cにおける高温強度を確保する上で充分ではなく、一方0.20wt%を超える添加では靱性の劣化を招くので、(0.8 Nb+V)で0.02~0.20wt%好ましくは0.03~0.12wt%の範囲で含有させるものとした。

【0026】以上、有用成分について説明したが、この発明で所期した効果を得るには、各成分を上記の範囲に単に制限するだけでは不十分で、以下の関係式も併せて満足させることが肝要である。

$$(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) - 3(C\%) \geq 12.2 \quad (\text{第1, 3発明})$$

$$\text{または} (Cr\%) + (Mo\%) + 0.1(Ni\%) + 3(Cu\%) - 3(C\%) \geq 12.2 \quad (\text{第2, 4発明})$$

この発明の目的の一つとして、炭酸ガスおよび塩化物を含有する環境下での耐食性（以下単に耐炭酸ガス腐食性という）の向上がある。これには不動態皮膜を安定化させることが有効で、そのためにはCrの増量と共に、Moの添加が効果的である。しかしながら、Crが炭化物を形成すると耐孔食性に対する有効Cr量が減少するため、耐食

性が低下する。従って、Cを減量することは耐食性の向上につながる。またNi, Cuの添加は不動態皮膜を安定にする効果がある。そこで、耐炭酸ガス腐食性に対するかかる元素の効果を定量的に調べた結果、充分な耐炭酸ガス腐食性を得るためには、上掲式の間係を満足する範囲で各元素を含有させる必要があることが究明された。

【0027】 $(Cr\%) + 3.5(Mo\%) + 10(N\%) + 0.2(Ni\%) - 20(C\%) \geq 14.5$

また、この発明の他の目的として、少量の硫化水素を含有する環境下での耐応力腐食割れ性の向上があり、本鋼材の耐SSC性を向上させるには、硫化水素を含有した環境における耐孔食性の向上が有効である。そこで、耐孔食性に及ぼす影響が大きいCr, Mo, N, Ni, Cについてその効果を定量的に調査したところ、所期した目的達成のためには上掲式の間係を満足させる必要があることが判明した。

【0028】 $150(C\%) + 100(N\%) - Ni - Mn \leq 4$

この発明鋼は、ラインパイプとして使用されることを目的としているので、溶接性も重要である。特に海底ラインパイプに使用される場合、予熱、後熱を省略できることが不可欠である。そこで、発明者らは、この点についても鋭意検討を重ねた結果、予熱、後熱なしで十分な溶接性を得るためには、上掲式の間係を満足させる必要があることが究明されたのである。

【0029】なお、不純物のうち特にPおよびSは悪影響が大きいので、以下の範囲に抑制することが好ましい。

P: 0.05wt%以下

Pは、粒界に析出して粒界強度を低下させ、耐SSC性に悪影響を及ぼすので、0.05wt%以下にすることが好ましい。

S: 0.005 wt%以下

Sは、MnS等の硫化物を析出させ、熱間加工性を劣化させるので、0.005 wt%以下にすることが好ましい。

【0030】上記の好適成分組成に溶製した鋼は、鑄造後、プラグミル方式やマンドレルミル方式などの一般に行われる工程からなる継目無鋼管製造方法で造管するか、または電縫鋼管、UOE鋼管、スパイラル鋼管などの一般に行われる工程からなる溶接鋼管製造方法により造管した後、適切な熱処理を実施して製品とされる。

【0031】

【実施例】

実施例1

表1に示す成分組成になる鋼スラブを、熱間圧延し、厚み: 15mmの熱延板とした。引き続き、焼き入れ、焼きもどしの熱処理を施し、X80グレードの強度を調整した。これらの鋼板に対して、JIS-3158で規定されている斜めY形溶接割れ試験を、予熱: 30℃にて行い、溶接性を調査した。また、全鋼板に対して、母材の炭酸ガス腐食試験を実施し、耐孔食性と耐全面腐食性を調査した。炭酸ガス腐食試験は、オートクレーブで3.0 MPaの炭酸ガスを飽和させた20%NaCl中に、母材から採取した3.0mm×25mm×50mmの試験片を浸漬し、80℃で7日間保持することにより行った。SSC試験はNACE-TM 0177 method Aに準じた定荷重試験で評価した。試験は、5%NaCl+0.5%CH₃COOH 試験液のpHをCH₃COONa添加によって3.5に調整した後、1%H₂S+99%CO₂の混合ガスを流しながら行った。付加応力は85%SMYSで試験期間は720時間である。かくして得られた調査結果をまとめて表2に示す。なお、溶接性については、溶接割れの発生しなかったものを○、発生したものを×で表わした。耐全面腐食性については腐食速度で表し、また耐孔食性については、孔食の発生しなかったものを○、発生したものを×で表した。炭酸ガス腐食速度の優劣を判断する限界値としては0.127mm/yrを採用した。さらにSSC試験については、破断しなかったものを○、破断したものを×で表わした。

【0032】

【表1】

| No. | 化 学 組 成 (wt%) | | | | | | | | | | (1) 式 | (2) 式 | (3) 式 | 備 考 |
|-----|---------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|----------------------|-------|-------|-------|------|
| | C | Si | Mn | Al | Cr | Ni | Mo | N | Cu | その他 | | | | |
| 1 | 0.010 | 0.25 | 0.44 | 0.02 | 12.1 | 3.86 | 1.02 | 0.024 | 0.49 | | 17.79 | 16.52 | -0.4 | 第2発明 |
| 2 | 0.014 | 0.25 | 0.47 | 0.02 | 12.9 | 4.06 | 0.95 | 0.047 | — | | 17.30 | 16.63 | 2.27 | 第1発明 |
| 3 | 0.013 | 0.24 | 0.45 | 0.02 | 13.1 | 1.15 | 0.52 | 0.025 | 0.50 | Nb: 0.047 | 15.83 | 15.83 | 2.85 | 第3発明 |
| 4 | 0.005 | 0.25 | 0.45 | 0.02 | 12.2 | 5.12 | 2.02 | 0.010 | — | Zr: 0.016 | 17.85 | 19.59 | -3.82 | 第2発明 |
| 5 | 0.009 | 0.26 | 0.44 | 0.02 | 10.7 | 1.47 | 1.55 | 0.015 | — | | 12.29 | 16.33 | 0.94 | 第1発明 |
| 6 | 0.008 | 0.23 | 0.46 | 0.02 | 11.2 | 1.18 | 0.91 | 0.023 | 0.51 | Ta: 0.031 | 14.00 | 14.62 | 1.86 | 第2発明 |
| 7 | 0.014 | 0.21 | 0.51 | 0.02 | 11.0 | 0.80 | 1.47 | 0.031 | 0.24 | Ca: 0.002 | 12.58 | 18.97 | 3.89 | " |
| 8 | 0.016 | 0.20 | 0.50 | 0.02 | 11.9 | 3.95 | 2.24 | 0.011 | — | Ti: 0.022 | 16.20 | 20.24 | -0.95 | " |
| 9 | 0.007 | 0.20 | 0.50 | 0.01 | 11.6 | 3.53 | 1.56 | 0.012 | — | V: 0.012 | 15.46 | 17.85 | -1.78 | " |
| 10 | 0.019 | 0.21 | 0.51 | 0.02 | 12.1 | 4.07 | 1.93 | 0.011 | — | Nb: 0.015, Ti: 0.043 | 18.52 | 18.74 | -0.63 | " |
| 11 | 0.008 | 0.19 | 0.49 | 0.03 | 11.8 | 4.79 | 3.95 | 0.015 | — | Nb: 0.020, Zr: 0.035 | 16.21 | 23.57 | -2.58 | " |
| 12 | 0.027 | 0.21 | 1.49 | 0.02 | 11.8 | 0.89 | 0.38 | 0.026 | 0.58 | | 14.55 | 13.05 | 4.17 | 比較例 |
| 13 | 0.012 | 0.19 | 1.51 | 0.02 | 11.9 | 0.98 | 1.14 | 0.053 | — | | 12.94 | 16.42 | 4.61 | " |
| 14 | 0.011 | 0.20 | 1.53 | 0.03 | 9.2 | 1.20 | 0.90 | 0.012 | — | | 10.49 | 12.40 | 0.12 | " |
| 15 | 0.012 | 0.19 | 1.50 | 0.02 | 13.1 | 0.75 | 0.37 | 0.011 | 0.45 | Nb: 0.025 | 15.24 | 14.27 | 0.65 | " |
| 16 | 0.011 | 0.22 | 1.48 | 0.02 | 12.1 | 0.01 | 0.91 | 0.013 | — | | 12.08 | 15.53 | 1.46 | " |
| 17 | 0.019 | 0.19 | 1.51 | 0.02 | 11.9 | 1.66 | 1.43 | 0.055 | — | | 13.67 | 17.35 | 5.18 | " |
| 18 | 0.010 | 0.22 | 1.49 | 0.02 | 10.5 | 1.39 | 1.22 | 0.013 | — | Nb: 0.014 | 12.00 | 14.92 | -0.08 | " |
| 19 | 0.015 | 0.23 | 1.49 | 0.03 | 11.7 | 1.10 | 0.37 | 0.011 | — | | 12.87 | 12.98 | 0.76 | " |
| 20 | 0.019 | 0.19 | 1.50 | 0.02 | 11.1 | 0.89 | 0.11 | 0.012 | — | | 12.02 | 11.23 | 1.66 | " |

* $(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1 (Ni\%) + 3 (Cu\%) - 3 (C\%)$

--- (1)

** $(Cr\%) + 3.5 (Mo\%) + 10 (N\%) + 0.2 (Ni\%) - 20 (C\%)$

--- (2)

*** $150 (C\%) + 100 (N\%) - (Ni\%) - (Mo\%)$

--- (3)

【0033】

【表2】

| No. | 溶 接 割 れ | 腐食速度 (mm/yr) | 耐孔食性 | 耐SSC性 |
|-----|---------|-----------------|------|-------|
| 1 | ○ | 0.017 | ○ | ○ |
| 2 | ○ | 0.021 | ○ | ○ |
| 3 | ○ | 0.039 | ○ | ○ |
| 4 | ○ | 0.018 | ○ | ○ |
| 5 | ○ | 0.104 | ○ | ○ |
| 6 | ○ | 0.088 | ○ | ○ |
| 7 | ○ | 0.088 | ○ | ○ |
| 8 | ○ | 0.031 | ○ | ○ |
| 9 | ○ | 0.044 | ○ | ○ |
| 10 | ○ | 0.036 | ○ | ○ |
| 11 | ○ | 0.012 | ○ | ○ |
| 12 | × | 0.072 | × | × |
| 13 | × | 0.106 | ○ | ○ |
| 14 | ○ | 0.173 | × | × |
| 15 | ○ | 0.066 | × | × |
| 16 | ○ | 0.134 | ○ | ○ |
| 17 | × | 0.062 | ○ | ○ |
| 18 | ○ | 0.133 | ○ | ○ |
| 19 | ○ | 0.092 | × | × |
| 20 | ○ | 0.139 | × | × |

【0034】表2より明らかなように、この発明に従い得られた鋼はいずれも、予熱30℃の斜めY形溶接割れ試験において断面割れは認められず、優れた溶接性を示した。また、腐食試験においても優れた耐炭酸ガス腐食性、耐孔食性および耐SSC性を示した。

【0035】実施例2

表3に示す成分組成になる鋼スラブを、実施例1と同様に処理してマルテンサイト鋼を製造した。得られた各鋼材について、実施例1と同様の各種特性試験を行った。得られた結果を表4に示す。なお、高温引張り特性は、引張り試験片を100℃、150℃で引張り、常温強度との比を求めることで評価した。

【0036】

【表3】

| No. | 化 学 組 成 (wt%) | | | | | | | | | | | | 0.8Nb +V (wt%) | (1) 式 | (2) 式 | (3) 式 | 備 考 |
|-----|---------------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|------------------------|----------------------|-------|-------|-------|------|
| | C | Si | Mn | Al | Cr | Ni | Mo | N | Cu | Nb | V | その他 | | | | | |
| 1 | 0.014 | 0.22 | 0.45 | 0.02 | 12.3 | 4.26 | 0.89 | 0.024 | — | 0.010 | 0.052 | | 0.070 | 13.57 | 16.15 | -0.21 | 第3発明 |
| 2 | 0.010 | 0.25 | 0.47 | 0.02 | 12.3 | 3.86 | 1.01 | 0.047 | 0.24 | — | 0.094 | | 0.094 | 14.39 | 16.56 | 1.87 | 第4発明 |
| 3 | 0.010 | 0.23 | 0.42 | 0.02 | 12.2 | 2.25 | 0.96 | 0.025 | — | 0.016 | 0.052 | Ti: 0.047 | 0.065 | 13.36 | 16.47 | 1.33 | " |
| 4 | 0.006 | 0.24 | 0.43 | 0.02 | 13.2 | 4.31 | 2.15 | 0.026 | — | — | 0.066 | Zr: 0.016 | 0.068 | 15.78 | 21.90 | -1.24 | " |
| 5 | 0.013 | 0.25 | 0.44 | 0.02 | 12.2 | 5.16 | 1.81 | 0.015 | — | — | 0.054 | | 0.054 | 14.49 | 18.91 | -2.15 | 第3発明 |
| 6 | 0.011 | 0.23 | 0.49 | 0.02 | 12.6 | 2.42 | 0.89 | 0.023 | 0.51 | 0.038 | 0.042 | Ta: 0.031 | 0.072 | 15.23 | 16.64 | 1.04 | 第4発明 |
| 7 | 0.009 | 0.24 | 0.42 | 0.02 | 12.6 | 4.55 | 1.60 | 0.031 | 0.24 | 0.042 | 0.050 | Ca: 0.002 | 0.084 | 15.35 | 19.04 | -0.52 | " |
| 8 | 0.015 | 0.23 | 0.46 | 0.02 | 12.7 | 3.56 | 0.84 | 0.011 | — | — | 0.100 | Ti: 0.022 | 0.100 | 13.85 | 16.20 | -0.67 | " |
| 9 | 0.008 | 0.23 | 0.48 | 0.02 | 12.3 | 3.75 | 1.44 | 0.012 | — | 0.023 | 0.074 | Zr: 0.012 | 0.092 | 14.09 | 18.20 | -1.83 | " |
| 10 | 0.011 | 0.25 | 0.53 | 0.02 | 12.7 | 4.51 | 1.52 | 0.011 | — | 0.043 | 0.066 | Ca: 0.005 Ti: 0.043 | 0.100 | 14.64 | 19.03 | -2.29 | " |
| 11 | 0.010 | 0.23 | 0.49 | 0.01 | 11.8 | 5.59 | 2.63 | 0.015 | — | — | 0.119 | | 0.119 | 14.96 | 21.11 | -3.08 | 第3発明 |
| 12 | 0.008 | 0.21 | 0.53 | 0.02 | 11.9 | 0.76 | 0.38 | 0.056 | 0.58 | 0.057 | 0.047 | | 0.093 | 14.07 | 14.16 | 5.51 | 比較例 |
| 13 | 0.012 | 0.24 | 0.44 | 0.02 | 11.9 | 2.65 | 1.14 | 0.053 | — | 0.007 | 0.064 | | 0.070 | 13.27 | 16.68 | 4.01 | " |
| 14 | 0.011 | 0.25 | 0.43 | 0.02 | 9.5 | 2.51 | 0.06 | 0.012 | — | 0.006 | 0.009 | | 0.014 | 9.78 | 10.27 | -0.09 | " |
| 15 | 0.012 | 0.22 | 0.50 | 0.02 | 12.2 | 3.28 | 0.37 | 0.011 | 0.45 | 0.035 | 0.026 | Ti: 0.025 | 0.064 | 14.21 | 13.53 | -0.88 | " |
| 16 | 0.011 | 0.22 | 0.49 | 0.02 | 12.3 | 0.81 | 0.41 | 0.013 | — | 0.004 | 0.010 | | 0.013 | 12.76 | 13.81 | 1.65 | " |
| 17 | 0.019 | 0.27 | 0.51 | 0.01 | 12.1 | 4.62 | 1.43 | 0.065 | — | 0.020 | 0.066 | | 0.082 | 13.94 | 18.06 | 4.22 | " |
| 18 | 0.020 | 0.22 | 0.50 | 0.02 | 10.3 | 3.42 | 1.22 | 0.013 | — | 0.018 | 0.120 | Ti: 0.014 | 0.134 | 11.80 | 14.58 | 0.38 | " |
| 19 | 0.015 | 0.21 | 0.57 | 0.03 | 11.8 | 1.38 | 0.37 | 0.011 | — | 0.076 | 0.006 | | 0.127 | 12.26 | 13.10 | 1.40 | " |
| 20 | 0.019 | 0.20 | 0.52 | 0.02 | 12.4 | 0.96 | 0.11 | 0.012 | — | 0.007 | 0.044 | | 0.050 | 12.55 | 12.53 | 2.57 | " |

* $(Cr\%) + (Mo\%) + 0.1 (Ni\%) + 3 (Cu\%) - 3 (C\%)$ --- (1)

** $(Cr\%) + 3.5 (Mo\%) + 10 (N\%) + 0.2 (Ni\%) - 20 (C\%)$ --- (2)

*** $150 (C\%) + 100 (N\%) - (Ni\%) - (Mo\%)$ --- (3)

【0037】

【表4】

| No. | 溶 接 割 れ | 腐食速度 (mm/yr) | 耐孔食性 | 耐SSC性 | 高 温 強 度 | | | |
|-----|------------|-----------------|------|-------|-------------------|--------|-------------------|--------|
| | | | | | Y. S. 高温/Y. S. 常温 | | T. S. 高温/T. S. 常温 | |
| | | | | | 100 °C | 150 °C | 100 °C | 150 °C |
| 1 | ○ | 0.091 | ○ | ○ | 0.96 | 0.95 | 0.93 | 0.90 |
| 2 | ○ | 0.078 | ○ | ○ | 0.98 | 0.97 | 0.94 | 0.92 |
| 3 | ○ | 0.093 | ○ | ○ | 0.96 | 0.95 | 0.93 | 0.90 |
| 4 | ○ | 0.040 | ○ | ○ | 0.97 | 0.96 | 0.93 | 0.90 |
| 5 | ○ | 0.072 | ○ | ○ | 0.96 | 0.95 | 0.93 | 0.91 |
| 6 | ○ | 0.056 | ○ | ○ | 0.96 | 0.95 | 0.94 | 0.90 |
| 7 | ○ | 0.051 | ○ | ○ | 0.97 | 0.95 | 0.94 | 0.91 |
| 8 | ○ | 0.087 | ○ | ○ | 0.97 | 0.96 | 0.94 | 0.92 |
| 9 | ○ | 0.076 | ○ | ○ | 0.97 | 0.97 | 0.95 | 0.92 |
| 10 | ○ | 0.063 | ○ | ○ | 0.98 | 0.97 | 0.95 | 0.93 |
| 11 | ○ | 0.042 | ○ | ○ | 0.98 | 0.98 | 0.95 | 0.92 |
| 12 | × | 0.077 | × | × | 0.98 | 0.94 | 0.94 | 0.91 |
| 13 | × | 0.101 | ○ | ○ | 0.96 | 0.95 | 0.94 | 0.91 |
| 14 | ○ | 0.186 | × | × | 0.92 | 0.89 | 0.90 | 0.85 |
| 15 | ○ | 0.073 | × | × | 0.96 | 0.95 | 0.93 | 0.90 |
| 16 | ○ | 0.114 | × | × | 0.92 | 0.90 | 0.89 | 0.85 |
| 17 | × | 0.085 | ○ | (○) | 0.97 | 0.96 | 0.94 | 0.91 |
| 18 | ○ | 0.141 | ○ | ○ | 0.98 | 0.97 | 0.94 | 0.91 |
| 19 | ○ | 0.119 | × | × | 0.97 | 0.96 | 0.93 | 0.90 |
| 20 | ○ | 0.113 | × | × | 0.95 | 0.94 | 0.93 | 0.90 |

【0038】表4から明らかなように、この発明に従い得られた鋼はいずれも、予熱30℃の斜めY形溶接割れ試

験において断面割れは認められず、優れた溶接性を示した。また、腐食試験においても優れた耐炭酸ガス腐食

性、耐孔食性および耐SSC性を示した。さらに、適量のNb, Vを添加することによって高温強度も改善されている。

【0039】

【発明の効果】かくしてこの発明によれば、炭酸ガス環境下で優れた耐孔食性および耐全面腐食性を示すだけでなく、少量の硫化水素を含む環境下においても優れた耐

SSC性を示し、しかも予熱、後熱なしで円周溶接が可能で、さらには高温での引張り特性にも優れたラインパイプ用マルテンサイト鋼を得ることができる。従って、この発明によれば、石油・天然ガスなどを輸送するためのラインパイプが安価に提供可能となり、産業の発展に寄与するところ極めて大である。

フロントページの続き

(72)発明者 豊岡 高明
愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製
鉄株式会社知多製造所内

(72)発明者 村瀬 文夫
愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製
鉄株式会社知多製造所内

・(72)発明者 小関 智也
愛知県半田市川崎町1丁目1番地 川崎製
鉄株式会社知多製造所内